

PAT-NO: JP405310941A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 05310941 A
TITLE: FORMED ARTICLE COMPOSED OF AROMATIC
POLYETHER SULFONE COPOLYMER
PUBN-DATE: November 22, 1993

INVENTOR-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MATSUOKA, HIDEO
OKITA, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
TORAY IND INC N/A

APPL-NO: JP04117224
APPL-DATE: May 11, 1992

INT-CL (IPC): C08G075/23

US-CL-CURRENT: 528/173

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject formed article having a heat-distortion temperature falling within a specific range and excellent heat-resistance and mechanical strength and useful for mechanical parts, electrical and electronic parts, etc., by melt-forming a specific polyether sulfone copolymer.

CONSTITUTION: The objective formed article having a heat-distortion temperature(HDT) of 175-235°C is produced by the melt-forming of an aromatic polyether sulfone copolymer having a weight-average molecular weight of 10,000-500,000 and composed of (A) 25-75wt.% of a recurring unit of formula I (R is 1-6C alkyl or 6-8C aryl;

(m) is 0-3) having a phenolphthalein structure and (B) 75-25wt.% of a recurring unit of formula II having a bisphenol A structure.

COPYRIGHT: (C)1993JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310941

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 75/23

識別記号
NTV

府内整理番号
7167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁)

(21)出願番号 特願平4-117224

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 松岡 勉夫

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 沖田 広

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエーテルスルホン共重合体からなる成形物品

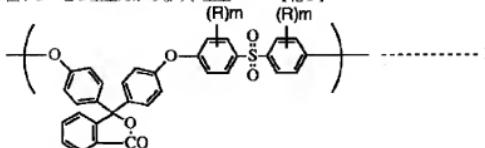
(57)【要約】

【構成】フェノールフタレン、ビスフェノールA、芳香族ジハロスルホン化合物を非プロトン性極性溶媒中で重縮合することによって製造された芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を溶融成形してなる物品。

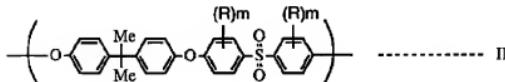
【効果】本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体からなる成形物品は熱変形温度(HDT)が高く、溶融成形時の分解による亞硫酸ガス発生量も少ない。さらに安価な汎用ケミカルであるフェノールフタレン、ビスフェノールAを用いているためコストパフォーマンスに優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的に一般式Iで表わされるフェノールフタレン構造を有する繰り返し単位2.5～7.5重量%、および一般式IIで表わされるビスフェノールA構造を有する繰り返し単位7.5～2.5重量%からなり、重量*



【化2】



(ただし、式中のRは、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を表わし、mは0～3の整数を表わす。)

【請求項2】芳香族ポリエーテルスルホン共重合体がフェノールフタレン、ビスフェノールA、芳香族ジハロスルホン化合物を非プロトント性極性溶媒中で重縮合することによって製造されたものである請求項1記載の成形物品。

【請求項3】非プロトント性極性溶媒がアミド系溶剤である請求項2記載の成形物品。

【請求項4】非プロトント性極性溶媒がN-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノンから選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の成形物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フェノールフタレン構造を有する芳香族ポリエーテルスルホン共重合体に関する。さらに詳しく述べては、機械的強度、耐熱性に優れ、機械部品、電気・電子部品、自動車部品など広範囲な工業用途に適したポリエーテルスルホン樹脂の溶融成形品に関する。

【0002】

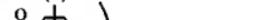
【従来の技術】ビスフェノールAを塩基性触媒の存在下に芳香族ジハロスルホン化合物と重縮合させて得られる芳香族ポリエーテルスルホンおよびその製造方法はたとえば特公昭42-7799、特公昭45-21318、British Patent 1078234などで公知である。

【0003】また、フェノールフタレンを塩基性触媒の存在下に芳香族ジハロスルホン化合物と重縮合させて得られる芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を溶融成形してなる熱変形温度(HDT)が175～235°Cである芳香族ポリエーテルスルホン共重合体からなる成形物品。

*平均分子量10000～500000を有する芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を溶融成形してなる熱変形温度(HDT)が175～235°Cである芳香族ポリエーテルスルホン共重合体からなる成形物品。

【化1】

(R)m



※得られる芳香族ポリエーテルスルホンおよびその製造方法はたとえば中国特許CN85-101721(Che m. Abstr., 107(22):199181)で公知である。

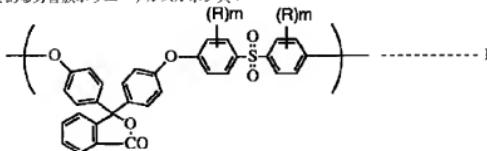
【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記文献で知られているビスフェノールAとビス(p-クロロフェニル)スルホンの重縮合で得られる芳香族ポリエーテルスルホンはガラス転移点が190°Cと低く、耐熱性材料としては満足できるものではない。一方、フェノールフタレンとビス(p-クロロフェニル)スルホンの重縮合で得られる芳香族ポリエーテルスルホンのガラス転移点は258°Cと高く、耐熱性では満足できるものの剛性がきわめて低く、成形材料として満足できるものではない。さらにスルホン系ポリマーは高温、特に400°C近傍では分解を起し微量の垂硫酸ガスを発生して成形機や金型を傷めるという問題点が知られている。上記2種の芳香族ポリエーテルスルホンも例外ではなく高温では垂硫酸ガスを発生するという問題点を有している。そこで、本発明者は耐熱性、剛性が優れ、しかも高温成形時の垂硫酸ガス生成量の少ない成形材料を得るべく鍛意検討した結果、フェノールフタレンおよびビスフェノールAを芳香族ジハロスルホン化合物と重縮合して得られる共重合体がきわめて優れた耐熱性および剛性を示すことを見い出した。さらにフェノールフタレン構造の割合がある一定範囲内にある共重合体は垂硫酸ガスの発生量が少ないということを見い出し本発明を完成するに至った。

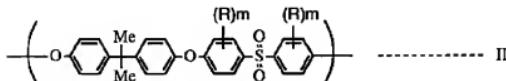
【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、実質的に一般式Iで表わされるフェノールフタレン構造を有する繰り返し単位2.5～7.5重量%、および一般式IIで表わされるビスフェノールA構造を有する繰り返し

単位7.5～25重量%からなり、重量平均分子量1000
0.0～500000を有する芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を溶融成形してなる熱変形温度(HDT)が
175～235°Cである芳香族ポリエーテルスルホン共*



【化4】



(ただし、式中のRは、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を表わし、mは0～3の整数を表わす。)

本発明で使用される芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は、分子鎖中にフェノールフタレンとビスフェノールA構造を含有するものであり、この様なフェノールフタレンとビスフェノールA構造を含む芳香族ポリエーテルスルホン樹脂は、優れた耐熱性を有することが明らかになった。したがって、本発明の樹脂成形品は、機械的物性、電気物性などの諸物性が、高温まで維持され、しかも寸法安定性が良好であるため、従来使用が困難であった多くの用途に用いることが可能となった。しかも、この様な耐熱性が優れている樹脂は一般に加工が困難であるが、本発明で使用される芳香族ポリエーテルスルホン樹脂は、溶融成形加工が可能で、射出成形、押出し成形などの通常の溶融成形加工法を用いて容易に且つ効率的に高い寸法精度を要求される成形品を製造することができる。さらに本発明で使用される芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は高温での分解が少なく亜硫酸ガスの発生量も少ないので押出機、成形機シリンダーおよび金型などを傷めることなく長時間にわたる連続溶融成形が可能となった。

【0007】本発明で使用される芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は、フェノールフタレン、ビスフェノールA、芳香族ジハロスルホン化合物の車縛合によって製造される。

【0008】本発明で用いられるビスフェノール化合物は、実質的にフェノールフタレンとビスフェノールAであり、実際の反応においてはジアルカリ金属塩として作用する。したがって、フェノールフタレン及びビスフェノールAのジアルカリ金属塩をそれぞれ別途に製造して使用するか、重合反応前または同時に塩を形成しながら反応を進めることが可能である。また本発明の共重合

*重合体からなる成形物品。

【0006】

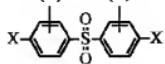
【化3】

※合体の機械物性、耐熱性を損なわない範囲であれば使用するビスフェノール化合物の1重量%程度までを4、
20 4'ービフェノール、4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ヘキサフルオロイソプロピデンジフェノールなどで置換してもかまわない。

【0009】本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の構成成分である一般式Iで表される繰り返し単位(フェノールフタレンと芳香族ジハロスルホン化合物から誘導される構造単位)の構成比は、2.5～7.5重量%の範囲内であり、好ましくは3.0～7.0重量%の範囲内である。また、もう一方の構成成分である一般式IIで表される繰り返し単位(ビスフェノールAと芳香族ジハロスルホン化合物から誘導される構造単位)の構成比は、7.5～25重量%の範囲内であり、好ましくは7.0～3.0重量%の範囲内である。フェノールフタレンと芳香族ジハロスルホン化合物から誘導される構造単位の割合が2.5重量%に満たないと、得られる重合体の耐熱性向上効果が十分發揮されないので好ましくなく、一方、フェノールフタレンと芳香族ジハロスルホン化合物から誘導される構造単位の割合が7.5重量%を超えると、耐熱性では満足できるものの剛性が低くなるので好ましくない。

【0010】本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の製造方法に用いられる芳香族ジハロスルホン化合物は一般式IIIで示されるものであり、具体的な例としては、ビス(p-クロロフェニル)スルホン、ビス(p-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2, 5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2, 5-ジアセチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-ブチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-ブチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-

3, 5, 6-テトラメチル-4-クロロフェニル)スルホンなどを挙げることができ、これらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。特に好ましい芳香族ジハロスルホン化合物としては、ビス(p-クロロフェニル)スルホン、ビス(p-フルオロフェニル)スルホンを挙げることができる。また本発明の共重合体(R)m (R)m



*合体の機械的物性や耐熱性を損なわない範囲であれば使用される芳香族ジハロスルホン化合物の1重量%程度までを2, 4'-ジクロロフェニルスルホンや2, 4'-ジフルオロベンゾフェノンで置換してもかまわない。

【0011】

【化5】

----- III -----

(ただし、式中のXはフッ素または塩素を表わし、Rは、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～8のアリール基を表わし、mは0～3の整数を表す。)

本発明で使用される芳香族ボリエーテルスルホン共重合体の製造に好適な芳香族ジハロスルホン化合物の使用量は、ビスフェノール化合物(フェノールフタレイン+ビスフェノールA)1モルに対して芳香族ジハロスルホンが0.95～1.1モル、好ましくは0.98～1.05モル、さらに好ましくは1～1.02モルの範囲内となるように用いられる。0.95モルより少ない場合もしくは1.1モルより多い場合には、ビスフェノール化合物との当量性が保てず目的とする高分子量の重合体を得ることが困難になるので不適である。

【0012】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体の重縮合で用いられるアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基の具体的な例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化リヤウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどを挙げることができ、これらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。好ましい塩基は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。本発明で用いられるアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基は固体のまま使用しても水溶液として用いても良い。水溶液を用いた場合には共沸溶媒による脱水工程を充分に行なえば良い。

【0013】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体の製造に必要な塩基の使用量は、用いられるビスフェノール化合物に対して0.8～5当量、好ましくは1～3当量、さらに好ましくは1～1.5当量の範囲となるように用いられる。塩基の使用量が0.8当量より少ない場合には、高重合度体が得られず、また、塩基の使用量が5当量より多い場合には、目的とする重合反応以外の副反応が無視できなくなり、得られる重合体の着色も著しくなるので好ましくない。

【0014】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体の製造で用いられる非プロトン性極性溶媒の具体的な例と

*しては、ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルセトアミド、N-エチルプロピオンアミド、N、N-ジブロピルブチルアミド、2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、ε-カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルベンズアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどを挙げることができ、これらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。本発明で好ましく用いられる溶媒アミド系溶媒であり、とりわけN-メチル-2-ビロリドン(NMP)、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N、N-ジメチルセトアミド(DMC)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

【0015】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体の製造に好適な非プロトン性極性溶媒の使用量は、用いられるビスフェノール化合物の重量を基準にして0.05～20倍の範囲で通常使用される。さらに好ましくは、0.1～10倍の範囲であり、その使用量は溶媒の種類やその反応上の条件等により異なる。0.05倍量よりも少ない場合には、溶媒としての効果が認められず、特に生成した重合体が低分子量のものであっても析出してしまうため、実用性のある高分子量重合体が得られなくなる。一方、溶媒量を20倍量より多くすると、モノマー濃度が低下するため、低分子量のオリゴマ、場合によっては環状オリゴマとの混合物しか得られない。

【0016】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体を製造する際の共沸溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、トルエン、キシリソなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化合物を挙げることができ、これらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができ、反応条件に応じて適宜選択すればよい。とりわけ沸点の低いトルエンが回収時のエネルギーコストが低くなるので好ましい。

【0017】芳香族ボリエーテルスルホン共重合体を製造するのに好適な共沸溶媒の使用量は、反応系に存在する水分の量および共沸組成などから決定することができる。共沸溶媒を使用した脱水においては、水を共沸溶媒

と共に留出させ、留出物は冷却されて濃縮し、水と共に溶媒は2層に分離する。分離した共沸溶媒層は反応系に還流するようにしておけば共沸溶媒が有効に使用されるため、大過剰の共沸溶媒を使用せずに脱水を完了することができる。

【0018】芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の製造において原料の添加順序には特に制限なく、フェノールフタレン、ビスフェノールA、芳香族ジハロスルホン化合物、塩基、非プロトトン性溶媒、および、其沸溶媒をいずれの順序で混合してもよく、芳香族ジハロスルホン化合物は、脱水反応終了後に添加してもよい。

【0019】最初の脱水反応温度は、使用的する共沸溶媒の種類や使用量により変化するが通常は100～250°Cの範囲を進むことが適当であり、好ましくは、120～180°Cの範囲内である。競合反応温度も、使用する非プロトトン性溶媒の種類や使用量により変化するため格別の制約はないが、通常30～300°Cの範囲内であり、非プロトトン性溶媒としてNMPを用いる代表的な態様においては、好ましくは、100～200°C、そして最適には、160～200°Cの範囲である。

反応温度が30°Cより低い場合は、目的とする反応は殆ど実用に耐える速度で進行せず、必要とする分子量の重合体を得ることは困難である。一方、反応温度が300°Cより高い場合は、目的とする反応以外の副反応が無視できなくなり、得られる重合体の着色も著しくなる。通常、反応は常圧で行なわれるが、溶媒の留出が問題となる場合には加压下で反応を行なってもよい。

【0020】本発明の共沸脱水に要する時間は、反応系に存在する水分量、使用的する共沸溶媒の量などによって異なるが、実用面からは10時間以内で行なわれることが好ましく、さらに5時間以内で完了する事が一層好ましい。さらに重合反応に要する時間は、反応温度に応じて変化し得るが、通常は24時間以内であり、好ましくは、8時間の内に条件を設定することができる。

【0021】また、重合速度が著しく速く、重合度のコントロールが困難な場合には、一方のモノマーを過剰に用いるか、4-フロロベンゾフェノンや4-クロロフェニルフェニルスルホンのような單官能性の化合物を分子量調節剤として加えて反応を行なってもよい。

【0022】芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の製造において反応を実施する際の反応雰囲気としては、酸素が存在しないことが好ましく、窒素もしくはその他不活性ガスで行なうと良い結果が得られる。フェノールフタレンの金属塩は、酸素存在下で加熱すると酸化されやすく、目的とする重合反応が妨げられ、高分子量化が困難になるほか、重合体の着色の原因ともなる。

【0023】所定時間の重合させた後、反応混合物を冷却する事により重合反応は停止する。この際、反応物の粘度が高くなり反応溶媒の種類によっては反応物が固化する場合があるため、冷却前または冷却中に不活性ガ

媒で希釈することも場合によっては有效である。

【0024】芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は、通常の方法、例えば、ろ過、それに継ぐ洗浄により精製することができる。

【0025】本発明で使用される芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)でN-メチルピロリドンを溶媒に、ポリスチレンを標準物質として測定した場合の重量平均分子量(M_w)が、10000～500000、好ましくは15000～350000、さらに好ましくは20000～300000の範囲にあるものである。このM_wが10000より小さい場合には、ポリマーの機械的強度の低下、あるいは耐熱性が不十分となるので好ましくない。また、M_wが500000より大きい場合には、成形性が著しく低下するので不適である。

【0026】本発明の成形物は溶融成形によって製造することができ、通常の射出成形、押出成形、プレス成形、プロア成形、圧縮成形、トランクスファー成形などを用いることができる。

【0027】芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を用いて成形品を製造する場合、繊維状および／または粒状の強化材を必要に応じて芳香族ポリエーテルスルホン共重合体100重量部に対して200重量部を超えない範囲で配合することが可能であり、通常10～150重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性および寸法安定性などの向上を図ることが可能である。

【0028】かかる繊維状強化材としては、ガラス繊維、アルミニウム繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石青繊維、金属繊維および炭素繊維など30)が挙げられる。

【0029】また粒状の強化材としては、ワラステナイド、セリサイト、カオリין、マイカ、クレー、ペントナイト、タルク、アルミニナシリケートなどの珪酸塩、アルミニウム、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイドなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラスビーズ、空化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化材は2種類以上併用することができる。必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

【0030】また本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの通常の添加剤および少量の他のボリマーを添加して使用することができる。

【0031】

【実施例】本発明を以下の実施例および比較例にて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0032】なお、重量平均分子量 (M_w) は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、溶剤としてN-メチルピロリドン、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。ガラス転移温度 (T_g) は DSC (示差走査熱量計) を用い、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した時に観測される変曲点の中央値とした。

【0033】各種機械的特性を測定するための試験片は射出成形機を用い、シリンダー温度 $300\sim400^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $80\sim200^{\circ}\text{C}$ で溶融成形した。引張特性、曲げ特性、アイソット衝撃値 (ノック付)、熱変形温度 (HDT) はそれぞれASTMD-638、D-790、D-256、D-648に従って測定した。

【0034】高温での亜硫酸ガス発生量については、成形品の一部 (3 g) を切り取、試験管に 450°C で1時間加熱した後、発生するガスをテトラクロロ水銀 (II) 酸塩溶液に吸収し、これをパラゼアニリンとホルマリンで発色させる吸光度法で定量した (新実験化学講座、第9巻、分析化学 [I]、218~9p、日本化学会編、丸善)。結果は成形品 1 gあたり発生する亜硫酸ガス量 (ppm) で示した。

【0035】実施例1

トルエンを満たしたディーンスタークトラップ、攪拌装置およびアルゴンガス吹き込み管を備えた内容積30 Lの反応容器中に、フェノールフタレンイン 0. 955 kg (3. 00モル)、ビスフェノールA 1. 598 kg (7. 00モル)、ビス(p-クロロフェニル)スルホン 2. 900 kg (10. 10モル)、炭酸カリウム 1. 589 kg (11. 50モル) およびN-メチルピロリドン1. 0 Lを投入し、これら原料成分を室温においてアルゴンガスを流通させながら攪拌し、N-メチルピロリドン溶液とした。

【0036】反応容器をオイルバスに入れて 180°C まで昇温した後、1. 5 Lのトルエンを加えて1時間還流させ、トルエンを除去後 200°C まで昇温させ3時間攪拌した。冷却後、反応混合物を希塩酸で酸性にした多量のメタノールに投入し、ポリマーを析出させた後、热水で3回洗浄し、減圧下 100°C で乾燥してポリマ4. 580 kgを得た。

【0037】得られたポリマの赤外スペクトルを測定したところ、 2950 cm^{-1} にメチル基の伸縮振動、 1780 cm^{-1} にフェノールフタレンのラクターン環部のC=O伸縮振動、 1250 cm^{-1} に-O-伸縮振動による特性吸収が観察された。

【0038】さらに、重量平均分子量 $M_w = 13600$ 0、 $T_g = 218^{\circ}\text{C}$ であった。このポリマーを溶融射出成形して各種試験片を調製し機械的特性を測定した結果を表1に示す。また 450°C における亜硫酸ガス発生量も併せて表1に示す。

【0039】実施例2

フェノールフタレンイン 1. 592 kg (5. 00モル)

およびビスフェノールA 1. 141 kg (5. 00モル)を使用する他は実施例1と同様に反応および後処理を実施し、ポリマ4. 740 kgを得た。得られたポリマの赤外スペクトルにおける特性吸収は実施例1で得られたポリマのものとはほぼ同じであり、 $M_w = 13400$ 0、 $T_g = 229^{\circ}\text{C}$ であった。機械的特性、 450°C における亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0040】実施例3

フェノールフタレン 2. 228 kg (7. 00モル) およびビスフェノールA 0. 685 kg (3. 00モル)を使用する他は実施例1と同様に反応および後処理を実施し、ポリマ4. 920 kgを得た。得られたポリマの赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマのものとはほぼ同じであり、 $M_w = 13500$ 0、 $T_g = 240^{\circ}\text{C}$ であった。機械的特性、 450°C における亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0041】実施例4

ビス(p-クロロフェニル)スルホンの代わりにビス(p-フルオロフェニル)スルホン 2. 568 kg (1. 0モル)、炭酸カリウムの代わりに炭酸ナトリウム 1. 219 kg (11. 50モル)を使用する他は実施例1と同様に反応および後処理を実施し、ポリマ4. 520 kgを得た。得られたポリマの赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマのものと同じであり、 $M_w = 14000$ 0、 $T_g = 218^{\circ}\text{C}$ であった。機械的特性、 450°C における亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0042】実施例5

炭酸カリウムの代わりに水酸化ナトリウムの5.0%水溶液 1. 616 kg (20. 20モル)、N-メチルピロリドンの代わりにジメチルスルホキシド (DMSO) 8. 0 Lを使用する他は実施例1と同様に反応および後処理を実施し、ポリマ4. 420 kgを得た。得られたポリマの赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマのものと同じであり、 $M_w = 10500$ 0、 $T_g = 218^{\circ}\text{C}$ であった。機械的特性、 450°C における亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0043】実施例6

分子量調節剤4-クロロフェニルフェニルスルホン 3. 7. 9 g (0. 15モル)を添加する以外は実施例1と同じ反応および後処理を実施し、ポリマ4. 510 kgを得た。赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマと同じであり、 $M_w = 8400$ 0、 $T_g = 218^{\circ}\text{C}$ であった。機械的特性、 450°C における亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0044】実施例7

溶剤としてN-メチルピロリドンの代わりにN,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を使用する以外は実施例1と同じ反応および後処理を実施し、ポリマ4. 540 kgを得た。赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマと同じであり、 $M_w = 12900$ 0、 $T_g = 2$

18°Cであった。機械的特性、450°Cにおける亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0045】実施例8

溶剤としてN-メチルピロリドンの代わりに1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを使用する以外は実施例1と同じ反応および後処理を実施し、ポリマ4. 500 kgを得た。赤外スペクトル吸収は実施例1で得られたポリマと同じであり、Mw=130000、Tg=21.8°Cであった。機械的特性、450°Cにおける亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0046】比較例1

トルエンを満たしたディーンスタークトラップ、搅拌装置およびアルゴンガス吹き込み管を備えた内容積30Lの反応容器中に、フェノールフタレイン3. 183kg(10. 00モル)、ビス(p-クロロフェニル)スルホン2. 900kg(10. 10モル)、炭酸カリウム1. 589kg(11. 50モル)およびN-メチルピロリドン10Lを投入し、これら原料成分を室温においてアルゴンガスを流通させながら搅拌し、N-メチルピ

ロドン溶液とした。

【0047】反応容器をオイルバスに入れて180°Cまで昇温した後、1. 5Lのトルエンを加えて1時間還流させ、トルエンを除去後200°Cまで昇温させ3時間搅拌した。冷却後、反応混合物を希塩酸で酸性にした多量のメタノールに投入し、ポリマを析出させた後、热水で3回洗净し、減圧下100°Cで乾燥してポリマ5. 200kgを得た。

【0048】さらに、GPC分子量測定を行なったところ、Mw=145000であり、Tg=25.8°Cであった。機械的特性、450°Cにおける亜硫酸ガス発生量を表1に示す。

【0049】比較例2

"UDEL" P-1700 (Amoco社製) を用い、射出成形品の機械的特性、450°Cにおける亜硫酸ガス発生量を測定した。測定結果を表1に示す。また、Tg=19.0°Cであった。

【0050】

【表1】

表1

	共重合比 T _g /I ₁ モル比 重量比	T _g (°C)	HDT (°C)	引張強度 (kg/cm ²)	伸び率 (%)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ剛性 (kg/cm ³)	アイソギット 衝撃値 (kg·cm/ ² inch)	亜硫酸ガス (ppm)
実施例1	30/70	34/66	218	203	770	52	1200	28200	6.5
実施例2	50/50	55/45	229	215	800	4.7	1200	28600	6.2
実施例3	70/30	74/26	240	226	820	4.5	1300	29100	5.9
実施例4	30/70	34/66	218	203	770	51	1200	28200	6.4
実施例5	30/70	34/66	218	204	770	51	1200	28000	6.4
実施例6	30/70	34/66	218	204	770	52	1200	28200	6.5
実施例7	30/70	34/66	218	203	760	51	1200	28100	6.7
実施例8	30/70	34/66	218	202	770	51	1200	28100	6.6
比較例1	100/0	100/0	258	241	840	9	1400	29700	2.1
比較例2	0/100	0/100	190	173	730	60	1100	27400	7.1
									29

比較例2：“Udei” P-1700 (Amoco社)

実施例1～3および比較例1～2から、本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体はガラス転移温度（T_g）が高く、従って熱変形温度（HDT）も高い値を示すことがわかる。機械的特性も高く、特に強度と剛性とのバランスがきわめて良好である。一方、比較例1は熱変形温度（HDT）、機械的強度は高いものの剛性は低く非常に脆いという欠点を有していることがわかる。また比較例2は剛性が大きく述べる非常に粘り強いものの熱変形温度（HDT）や機械的強度が低いという欠点を有している。さらに450°Cにおける亜硫酸ガス発生量を比較してみると比較例1、2は高いレベルにあるが、実施例1～3は低い値を示しており高温での溶融成形において成形膜や金型の損傷が少なくなる。

【0051】また実施例1～4の結果より芳香族ジハロゲン化合物のハロゲンを塩素からフッ素に変更しても同じような効果が得られることがわかる。実施例1～5の結果より塩基を炭酸塩から苛性アルカリに変更しても、また水溶液を使用しても同じような効果が得られることがわかる。実施例1～6の結果より重合時に少量のモノハロゲン化合物を添加することにより分子量を低下させることができますが、成形品の物性には影響しないことがわかる。実施例1、7、8より重合時の溶剤をN.M.

PからD M A Cや1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンに変更しても同じような効果が得られることがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリエーテルスルホン共重合体を溶融成形してなる物品は、熱変形温度（HDT）が高く、かつ安価な汎用ケミカルであるビスフェノールA、フェノールフタレインを用いているためコストパフォーマンスに優れている。

【0053】またこの芳香族ポリエーテルスルホン共重合体は非晶性であり、透明性、韌性、溶融成形性等の成形性にも優れたポリマである。したがって、各種機械器具の部品素材はもとより、電気、電子分野の各種部品など広範囲の分野に好適に利用することができるので工業的に極めて有用な材料である。さらに高温での分解が少なく、溶融成形時の亞硫酸ガス発生量も少ないため長時間連続成形しても金型を傷めることなく成形品を製造することができる。